

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-156527

(43)Date of publication of application : 31.05.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
B32B 7/02
B32B 23/04
C08J 7/04
C08K 5/3492
C08L 1/12
G02F 1/1335
G02F 1/13363

(21)Application number : 2000-354133

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.11.2000

(72)Inventor : ITO YOJI

(54) OPTICAL COMPENSATING FILM AND POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY EACH USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal display having a high display grade by using an optical compensating film utilizing a liquid-crystalline compound showing optically positive uniaxiality.

SOLUTION: The optical compensating film obtained by disposing an optical anisotropic layer formed substantially from a liquid-crystalline compound showing optically positive uniaxiality and obtained by fixing a nematic hybrid aligned structure in the liquid crystal state of the liquid-crystalline compound on a cellulose acetate film having an average acetylation degree in the range of 59.0-61.5%, an Re retardation value in the range of 0-20 nm and an Rth retardation value in the range of 30-70 nm is utilized in a liquid crystal display.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-156527

(P2002-156527A)

(43)公開日 平成14年5月31日(2002.5.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 H 0 9 1
23/04		23/04	4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04	C E P	C 0 8 J 7/04	C E P Z 4 F 1 0 0
C 0 8 K 5/3492		C 0 8 K 5/3492	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 29 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-354133(P2000-354133)

(22)出願日 平成12年11月21日(2000.11.21)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 伊藤 洋士

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学補償フイルム、およびそれを用いた偏光板と液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】 光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物を利用した光学補償フイルムを用いて表示品位の高い液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】 平均酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートフイルム上に、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物から実質的に形成され、液晶性化合物の液晶状態におけるネマチックハイブリッド配向構造を固定してなる光学異方性層が設けられてなり、セルロースアセテートフイルムの、R e レターデーション値が0乃至20nmの範囲にあり、そしてR t h レターデーション値が30乃至70nmの範囲にある光学補償フイルムを液晶表示装置に利用する。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートフィルム上に、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物から実質的に形成され、液晶性化合物の液晶状態におけるネマチックハイブリッド配向構造を固定してなる光学異方性層が設けられてなり、セルロースアセテートフィルムの、下記式

(I) により定義されるReレターデーション値が0乃至20nmの範囲にあり、そして下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が30乃至70nmの範囲にあることを特徴とする光学補償フィルム：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、nxは、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり；nyは、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり；nzは、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、dは、フィルムの厚さである】。

【請求項2】 前記のセルロースアセテートフィルムの厚みが、10乃至70μmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の光学補償フィルム。

【請求項3】 前記のセルロースアセテートフィルムが、セルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むことを特徴とする請求項1に記載の光学補償フィルム。

【請求項4】 前記の芳香族化合物が、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有することを特徴とする請求項3に記載の光学補償フィルム。

【請求項5】 前記のセルロースアセテートフィルムが、共流延法により製膜されたフィルムであることを特徴とする請求項1に記載の光学補償フィルム。

【請求項6】 前記のセルロースアセテートフィルムが、セルロースアセテートを含む溶液から製膜されたフィルムであり、溶液の溶媒が、炭素数3乃至12のエーテル、炭素数3乃至12のケトン、または炭素数3乃至12のエステルを含むことを特徴とする請求項1に記載の光学補償フィルム。

【請求項7】 前記のセルロースアセテートフィルムが、二軸延伸されたフィルムであることを特徴とする請求項1に記載の光学補償フィルム。

【請求項8】 前記の光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物が、少なくとも一種の一官能性の構造単位を高分子鎖の片末端もしくは両末端に有する液晶性化合物であることを特徴とする請求項1に記載の光学補償フィルム。

【請求項9】 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が、平均酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートフィルム上に、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物から実質的に形成され、液晶性

2

化合物の液晶状態におけるネマチックハイブリッド配向構造を固定してなる光学異方性層が設けられてなり、セルロースアセテートフィルムの、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が0乃至20nmの範囲にあり、そして下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が30乃至70nmの範囲にあることを特徴とする偏光板：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、nxは、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり；nyは、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり；nzは、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、dは、フィルムの厚さである】。

【請求項10】 前記のセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70μmの範囲にあることを特徴とする請求項9に記載の偏光板。

【請求項11】 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜との間に配置される二枚の透明保護膜のうちの少なくとも一方が、平均酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートフィルム上に、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物から実質的に形成され、液晶性化合物の液晶状態におけるネマチックハイブリッド配向構造を固定してなる光学異方性層が設けられてなり、セルロースアセテートフィルムの、下記式(I)により定義されるReレターデーション値が0乃至20nmの範囲にあり、そして下記式(II)により定義されるRthレターデーション値が30乃至70nmの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、nxは、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり；nyは、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり；nzは、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、dは、フィルムの厚さである】。

【請求項12】 前記のセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70μmの範囲にあることを特徴とする請求項11に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学補償フィルムと、それを用いた偏光板と液晶表示装置とに関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示装置は、偏光板と液晶セルから構成されている。現在主流であるTN(Twisted Nematic)モードTFT(Thin Film Transistor)液晶表示装置において、特開平8-50206号および特開平6-347742号の各公報に記載のように光学補償フィルム

50

(3)

3

を偏光板と液晶セルの間に挿入し、表示品位の高い液晶表示装置が実現されている。しかし、この方法によると液晶表示装置自体が厚くなるなどの問題点があった。特開平1-68940号公報には、偏光膜の片面に光学補償フィルム、他方の面に保護フィルムを有する楕円偏光板を用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、正面コントラストを高くすることができるとの記載がある。ところが、この発明の光学補償フィルムを液晶表示装置に用いた場合、熱等の歪みにより光学補償フィルムにおいて位相差が発生しやすく、この位相差により表示画面上に額縁状の光漏れが発生し、耐久性に問題のあることがわかった。

【0003】歪みによる位相差発生の問題に対し、透明支持体上に、液晶性化合物から形成された光学異方性層が設けられてなる光学補償フィルムを、液晶表示装置に用いることが検討されている。光学補償フィルムに液晶性化合物を用いることで、様々な表示モードの液晶セルを光学的に補償し、液晶表示装置の表示品位を高めることができる。セルの表示モードの違いにより、液晶性化合物の種類や配向状態が選定される。液晶性化合物として円盤状（ディスコティック）液晶性化合物を用いた光学補償フィルムについては、特開平8-50206号公報などに記載されている。さらに、特開平7-191217号公報、および欧州特許0911656A2号明細書に記載のように、光学補償フィルムを直接偏光板の保護フィルムとして用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、耐久性に関する問題を解決している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平6-347742号公報に代表される棒状液晶性化合物（光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物）を用いた光学補償フィルムに関しては、ディスコティック液晶性化合物を用いる場合と同様の方法を用いると、耐久性は改善されるものの、視野角拡大効果が小さくなる問題が発生した。また耐久性についても、改善されたとは言え、17インチ以上の大型のパネルに光学補償フィルムを用いた場合、その改良効果が十分でないこともわかった。

【0005】本発明の目的は、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物を用いた光学補償フィルムを偏光膜の片側に配置し、上記の問題の解決した表示品位の高い液晶表示装置を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者の鋭意研究により、棒状液晶性化合物など光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物を用いた光学補償フィルムにおいて、その支持体として用いられるセルロースアセテートフィルムの光学特性を制御することにより、液晶表示装置に用いたときの視野角を拡大できることを見出した。また、熱などの歪みによる液晶表示装置の表示画面に生じる額縁状の光漏れの問題の解決には、光学補償フィルムの支持体

4

として用いられるセルロースアセテートフィルムの厚みを薄くすることが非常に効果的であることがわかった。光漏れは下記の二つの原因により発生することが判明した。

【0007】第一の原因は、液晶表示装置が使用される環境における湿熱条件の変化である。光学補償フィルムは、液晶セルあるいは偏光膜に接着剤などで固定して用いられる。液晶表示装置が使用される環境における湿熱条件が変化すると、光学補償フィルムの支持体として用いられているポリマーフィルムは、膨張あるいは収縮する。ところが光学補償フィルムは液晶セルなどに固定されているため、膨張あるいは収縮が光学補償フィルム全体として抑制され、光学補償フィルムの光学特性が変化してしまう。この光学特性の変化が、液晶表示装置の光漏れを引き起こすと考えられる。

【0008】第二の原因は、バックライトの点灯などにより、光学補償フィルムの面内に発生した温度分布である。この温度分布による熱歪みが、前記と同様に光学補償フィルムの光学特性を変化させ、光漏れを引き起こすと考えられる。特に光学補償フィルムの支持体として、セルロースエステルのような水酸基を有するポリマーを用いた場合、使用される環境における湿熱条件の影響が大きいことが判明した。従って、光漏れを無くするためには、光学補償フィルムの光学特性変化を小さくし、さらに光学補償フィルムに発生する温度分布を小さくすれば良い。さらに本発明者が研究したところ、この光学特性変化は、光学補償フィルムの厚み、光弾性係数、環境による仮想歪み、および弾性率の積で決定されることがわかった。従って、光学補償フィルムの厚みを薄くし、光弾性係数を下げ、さらに環境による歪みを小さく、弾性率を小さくすることで、光漏れは著しく低減されるのである。また、温度分布に関しては、光学補償フィルムの熱伝導率を上げることで低減され、光漏れが低減される。

【0009】本発明の目的は、下記(1)～(8)の光学補償フィルム、下記(9)～(11)の偏光板、および下記(12)および(13)の液晶表示装置により達成された。

(1) 平均酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートフィルム上に、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物から実質的に形成され、液晶性化合物の液晶状態におけるネマチックハイブリッド配向構造を固定してなる光学異方性層が設けられてなり、セルロースアセテートフィルムの、下記式(I)により定義される R_e レターデーション値が0乃至20nmの範囲にあり、そして下記式(II)により定義される R_{th} レターデーション値が30乃至70nmの範囲にあることを特徴とする光学補償フィルム：

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

〔式中、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率で

(4)

5

あり； n_y は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 d は、フィルムの厚さである】。

【0010】(2) 前記のセルロースアセテートフィルムの厚みが、10乃至70 μm の範囲にあることを特徴とする(1)に記載の光学補償フィルム。

(3) 前記のセルロースアセテートフィルムが、セルロースアセテート100質量部に対して、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を0.01乃至20質量部含むことを特徴とする(1)に記載の光学補償フィルム。

(4) 前記の芳香族化合物が、少なくとも一つの1,3,5-トリアジン環を有することを特徴とする(3)に記載の光学補償フィルム。

(5) 前記のセルロースアセテートフィルムが、共流延法により製膜されたフィルムであることを特徴とする

(1)に記載の光学補償フィルム。

【0011】(6) 前記のセルロースアセテートフィルムが、セルロースアセテートを含む溶液から製膜されたフィルムであり、溶液の溶媒が、炭素数3乃至12のエーテル、炭素数3乃至12のケトン、または炭素数3乃至12のエステルであることを特徴とする(1)に記載の光学補償フィルム。

(7) 前記のセルロースアセテートフィルムが、二軸延伸されたフィルムであることを特徴とする(1)に記載の光学補償フィルム。

(8) 前記の光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物が、少なくとも一種の一官能性の構造単位を高分子鎖の片末端もしくは両末端に有する液晶性化合物であることを特徴とする(1)に記載の光学補償フィルム。

【0012】(9) 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が、平均酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートフィルム上に、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物から実質的に形成され、液晶性化合物の液晶状態におけるネマチックハイブリッド配向構造を固定してなる光学異方性層が設けられてなり、セルロースアセテートフィルムの、下記式(I)により定義される R_e レターデーション値が0乃至20nmの範囲にあり、そして下記式(II)により定義される R_{th} レターデーション値が30乃至70nmの範囲にあることを特徴とする偏光板：

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； n_y は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 d は、フィルムの厚さである】。

(10) 前記のセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 μm の範囲にあることを特徴とする(9)

6

に記載の偏光板。

【0013】(11) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜との間に配置される二枚の透明保護膜のうちの少なくとも一方が、平均酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートフィルム上に、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物から実質的に形成され、液晶性化合物の液晶状態におけるネマチックハイブリッド配向構造を固定してなる光学異方性層が設けられてなり、セルロースアセテートフィルムの、下記式(I)により定義される R_e レターデーション値が0乃至20nmの範囲にあり、そして下記式(II)により定義される R_{th} レターデーション値が30乃至70nmの範囲にあることを特徴とする液晶表示装置：

$$(I) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり； n_y は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり； n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、 d は、フィルムの厚さである】。

(12) 前記のセルロースアセテートフィルムの厚みが10乃至70 μm の範囲にあることを特徴とする(11)に記載の液晶表示装置。

【0014】なお、本明細書において、「実質的に平行」とは、厳密な角度よりも $\pm 5^\circ$ 未満の範囲内であることを意味する。この範囲は、 $\pm 4^\circ$ 未満であることが好ましく、 $\pm 3^\circ$ 未満であることがさらに好ましく、 $\pm 2^\circ$ 未満であることが最も好ましい。

【0015】

【発明の効果】本発明者は、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物を用いた光学補償フィルムにおいて、その支持体として用いられるセルロースアセテートフィルムの光学特性と厚みを調節し、これを液晶表示装置に利用することで、表示品位の高い液晶表示装置を提供することに成功した。本発明において、光学補償フィルムの支持体として用いられるセルロースアセテートフィルムの製造条件（添加剤や延伸条件など）を調節して、その光学特性を制御することにより、液晶表示装置の優れた視野角特性を得ることができる。そして光学補償フィルムの支持体に用いられるセルロースアセテートフィルムの厚さを（10乃至70 μm の範囲に）調節することで、大型の液晶パネルの表示画面上に生じる額縁状の光漏れを抑えることができる。上記の光学補償フィルムおよび上記の光学補償フィルムを保護膜として用いた偏光板は、TN (Twisted Nematic)型、VA (Vertical Alignment)型、もしくはOCB (optical compensate bend)型の液晶表示装置に有利に用いることができる。

【0016】

7

【発明の実施の形態】本発明の光学補償フィルムは、セルロースアセテートフィルム上に、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物の液晶状態におけるネマチックハイブリッド配向構造を固定した光学異方性層が設けられた構成を有する。そしてセルロースアセテートフィルムの光学特性を制御することで、光学補償フィルムを液晶表示装置に用いた場合の優れた視野角を得ている。さらにセルロースアセテートフィルムの厚さを薄く（10乃至70 μm の範囲に）することで、光学補償フィルムを液晶表示装置に用いた場合の光漏れの発生を抑えている。

【0017】〔光学異方性層〕光学異方性層は、光学的に正の一軸性を有する液晶性化合物から実質的に形成され、液晶性化合物の液晶状態におけるネマチックハイブリッド配向構造を固定することにより得ることができる。光学異方性層が有しているネマチックハイブリッド配向とは、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物がネマチック配向し、液晶性化合物のダイレクターと支持体として用いられるセルロースアセテートフィルム面とのなす角度が、光学異方性層の上面近傍と下面近傍とで異なっている配向構造である。従って、光学異方性層の上面と下面の間で、液晶化合物のダイレクターとフィルム面とのなす角度が連続的に変化しているといえる。

【0018】また光学異方性層において、液晶性化合物のダイレクターが光学異方性層の膜厚方向のすべての位置において異なる角度を向いている。したがって光学異方性層を構造体として見た場合、光軸は存在しない。また光学異方性層は、以下の光学パラメーターを有する。

【0019】先ず、光学異方性層の法線方向から見た場合の面内の見かけのレターデーション値について説明する。ネマチックハイブリッド配向した光学異方性層では、ダイレクターに平行な方向の屈折率（以下 n_e と呼ぶ）と垂直な方向の屈折率（以下 n_o と呼ぶ）が異なっている。 n_e から n_o を引いた値を見かけ上の複屈折率とした場合、見かけ上のレターデーション値は見かけ上の複屈折率と絶対膜厚との積で与えられる。この見かけ上のレターデーション値は、エリプソメトリー等の偏光光学測定により容易に求めることができる。光学異方性層の見かけのレターデーション値は、550nmの単色光に対して、通常5～500nm、好ましくは10～300nm、特に好ましくは15～150nmの範囲である。見かけのレターデーション値が5nm未満の時は、十分な視野角拡大効果が得られない恐れがある。また500nmより大きい場合は、斜めから見たときに液晶表示に不必要な色付きが生じる恐れがある。

【0020】次いでダイレクターの角度について説明する。光学異方性層の膜厚方向におけるダイレクターの角度範囲は、液晶性化合物のダイレクターと、そのダイレクターのフィルム平面への投影成分とがなす鋭角側の角度が、光学的異方性層の上面および下面のうちの一方の面においては、絶対値として通常60度以上90度以

(5)

8

下、好ましくは80度以上90度以下であり、他方の面においては、絶対値として通常0度以上50度以下、好ましくは0度以上30度以下である。

【0021】次いで平均チルト角について説明する。本発明においては、正の一軸性の液晶性化合物のダイレクターと、そのダイレクターのフィルム平面への投影成分とのなす角度の膜厚方向での平均値を平均チルト角と定義する。平均チルト角は、クリスタルローテーション法を応用して求めることができる。光学異方性層の平均チルト角は、10～60度、好ましくは20～50度の範囲にある。平均チルト角が10度より小さい場合および60度より大きい場合には、十分な視野角拡大効果が得られない恐れがある。

【0022】また光学異方性層の膜厚は、上記の各種光学パラメーターに依存するので一概には言えないが、通常0.1～20 μm 、好ましくは0.2～10 μm 、特に好ましくは0.3～5 μm 以下の範囲である。膜厚が0.1 μm 未満の時は、十分な補償効果が得られない恐れがある。また膜厚が20 μm を越えると液晶表示が不必要に色づく恐れがある。

【0023】以上説明したネマチックハイブリッド配向構造、各種光学パラメーター、膜厚を有する光学異方性層は、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物から実質的に形成される。液晶性化合物は、液晶相としてネマチック相を有し、配向膜上において液晶転移点を越える温度では、ネマチックハイブリッド配向を形成し、且つ配向形態を損なうことなくガラス状態で固定化できるものであることが必須である。このような液晶性化合物としては、上記の性質を有する液晶性化合物であれば特に制限されない。本発明で用いる液晶性化合物としては、特に高分子鎖の末端または両末端に一官能性の構造単位を有する液晶性高分子が望ましい。一官能性の構造単位とは、炭素数3～20の長鎖アルキル基または炭素数2～15の長鎖フルオロアルキル基などを有し、モノアルコール、モノカルボン酸などの官能性部位を一つ有する化合物から誘導される単位を言う。

【0024】液晶性高分子に用いられる一官能性の構造単位とは、液晶性高分子である縮合重合体を形成する際に用いる二官能性単量体をもつ官能基に相当する官能基を1個持つ単量体を重合体の製造時（重合反応中または重合反応後）に共存させて重合体分子中に組み込まれた構造のことをいい、通常重合体分子の片末端または両末端に組み込まれる。従って重合体分子中に存在する一官能性の構造単位の数は通常1分子あたり1～2個である。本発明に用いる液晶性化合物の好ましい例は、特開平4-57017、特開平4-177216号、特開平6-347742号および特開平11-119211号の各公報に記載がある。

【0025】また、本発明において、液晶性化合物から実質的に形成したとは、最終的にできた物が前記の化合

50

(6)

9

物である必要はなく、例えば、低分子液晶が熱、光などで反応する基を有しており、結果的に熱、光などで反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれる。

【0026】光学異方性層の形成に用いる棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フ

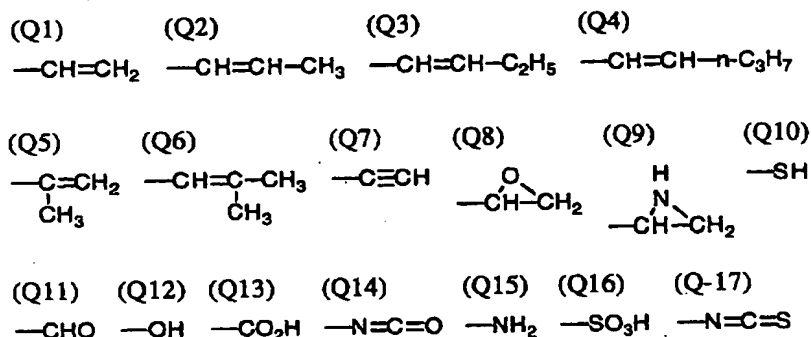
エンルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロ*

10

*ヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。なお、棒状液晶性分子には、金属錯体も含まれる。棒状液晶性分子については、季刊化学総説第22巻液晶の化学(1994年)日本化学会編の第4章、第7章および第11章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第142委員会編の第3章に記載がある。棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001乃至0.7であることが好ましい。棒状液晶性分子は、重合性基を有することが好ましい。重合性基(Q)の例を以下に示す。

【0027】

【化1】

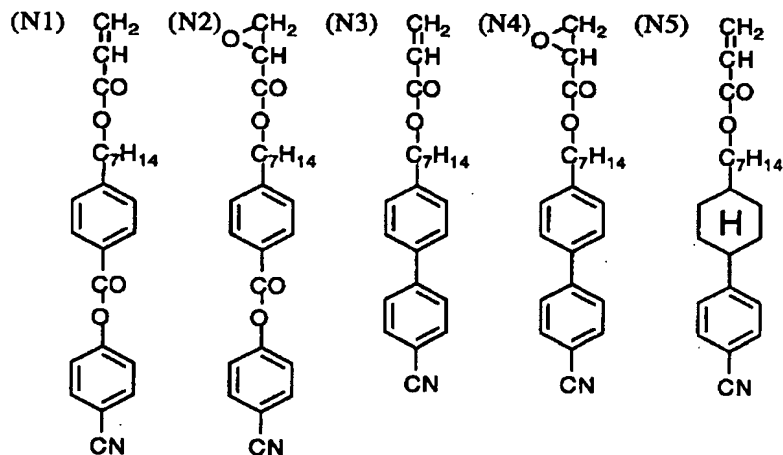


【0028】重合性基(Q)は、不飽和重合性基(Q1~Q7)、エポキシ基(Q8)またはアジリジニル基(Q9)であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基(Q※

※1~Q6)であることが最も好ましい。以下に、重合性棒状液晶性分子の例を示す。

【0029】

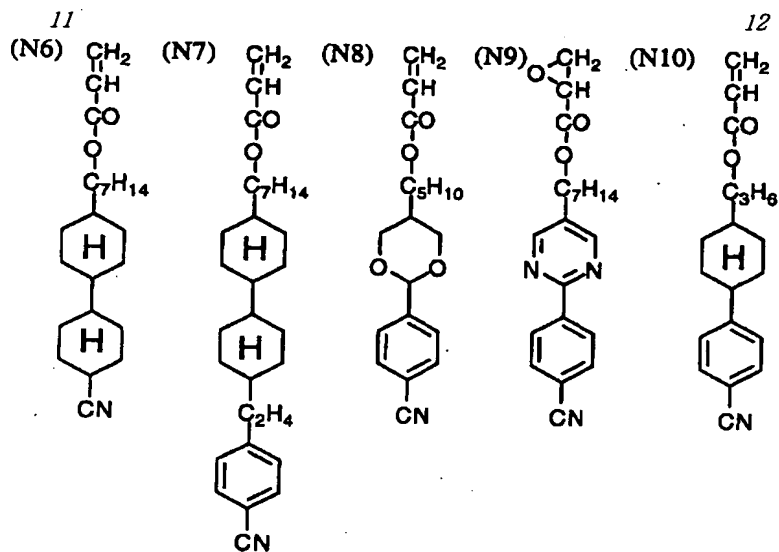
【化2】



【0030】

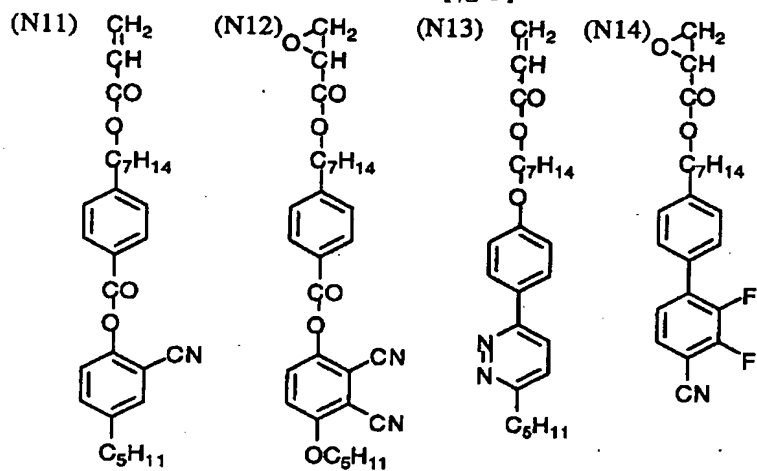
【化3】

(7)



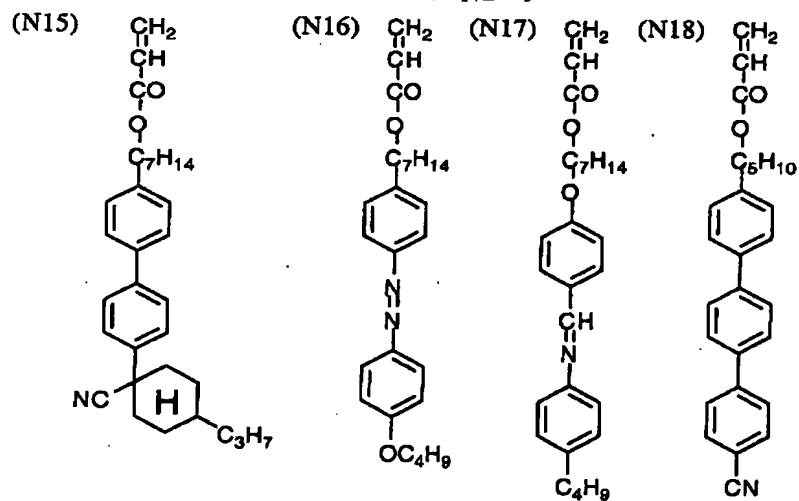
【0031】

* * 【化4】



【0032】

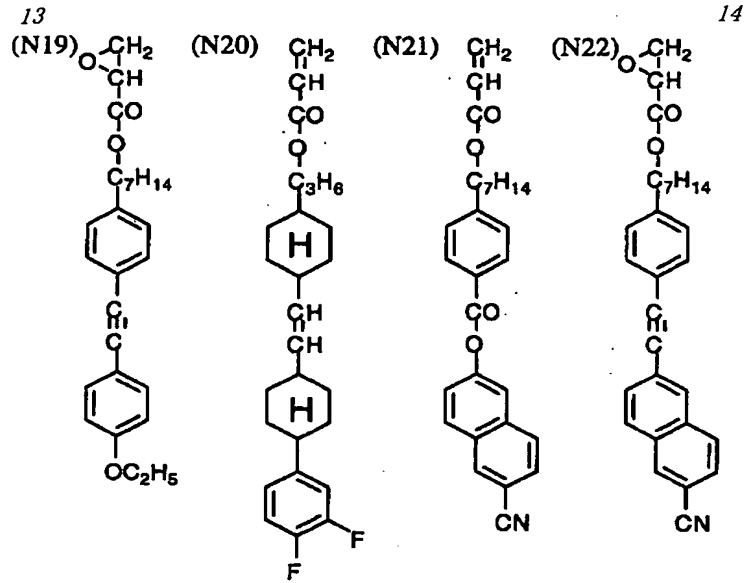
* * 【化5】



【0033】

【化6】

(8)

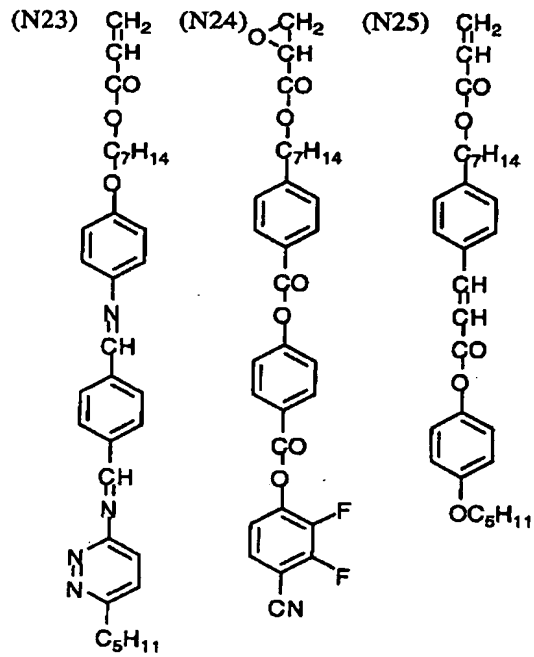


【0034】

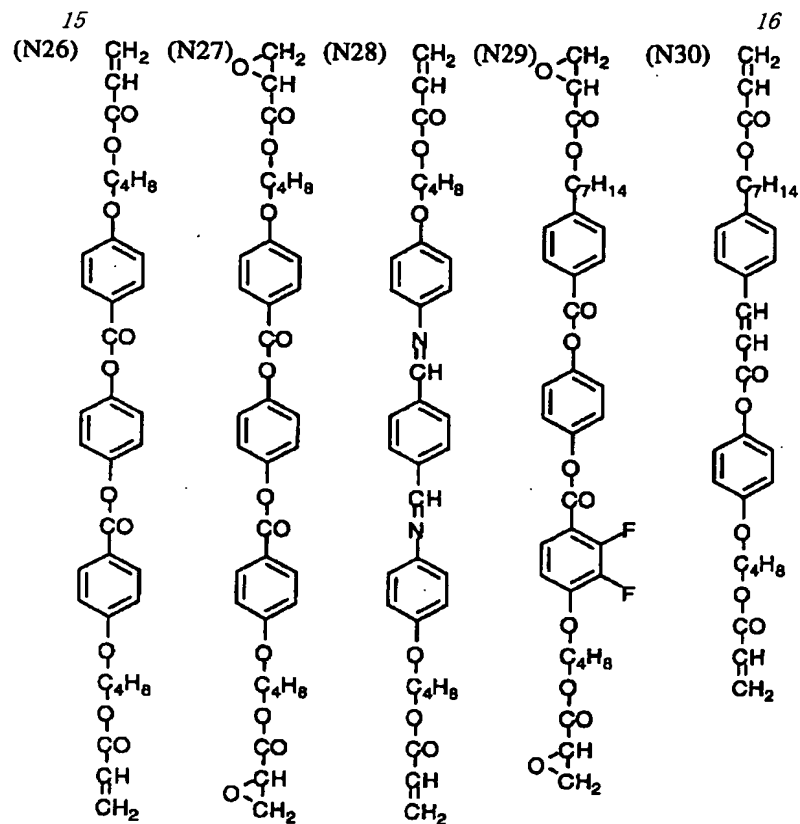
【化7】

【0035】

【化8】

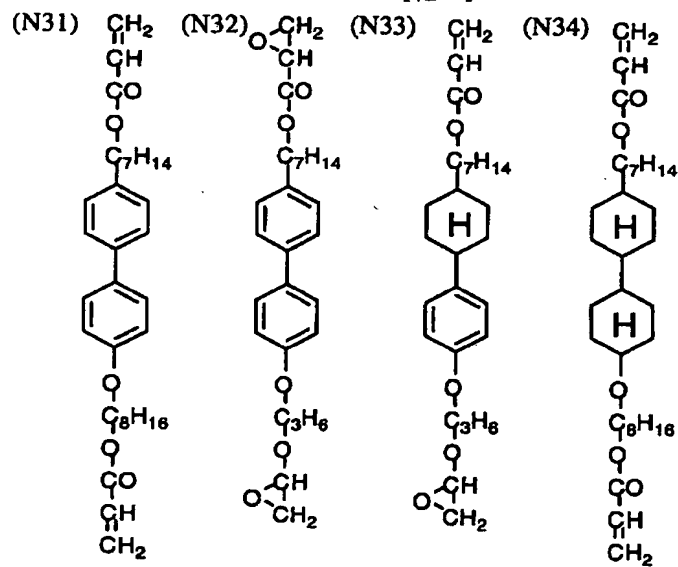


(9)



【0036】

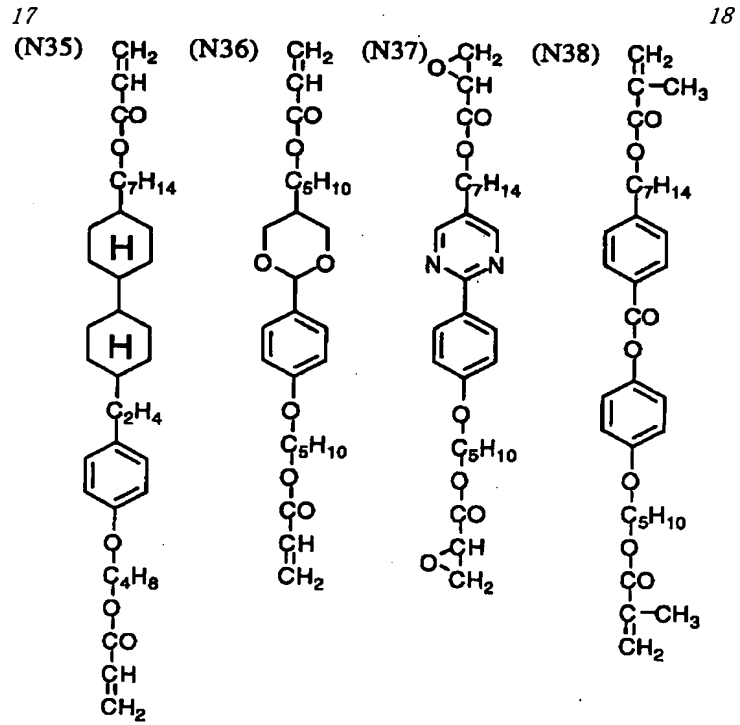
* * 【化9】



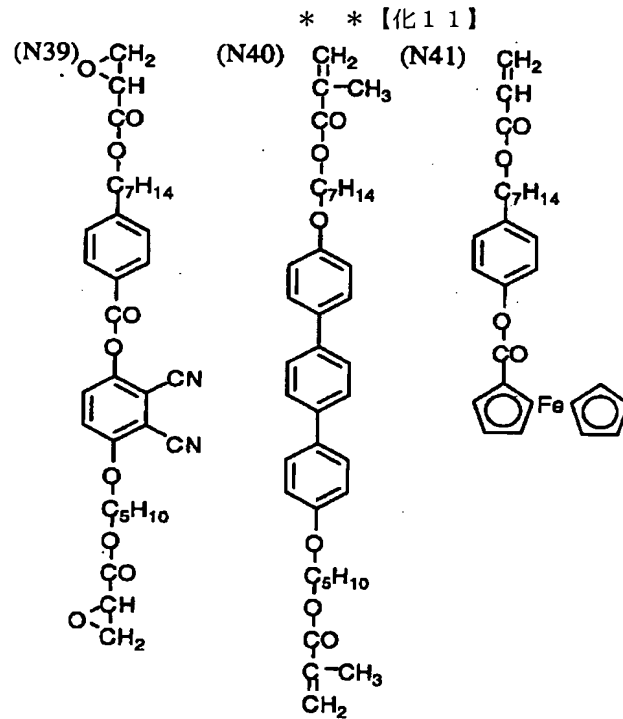
【0037】

【化10】

(10)



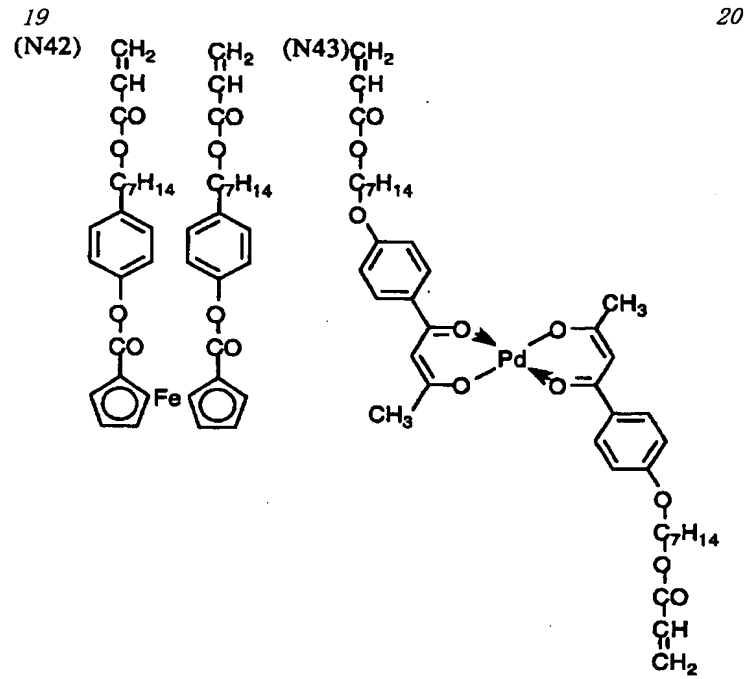
【0038】



【0039】

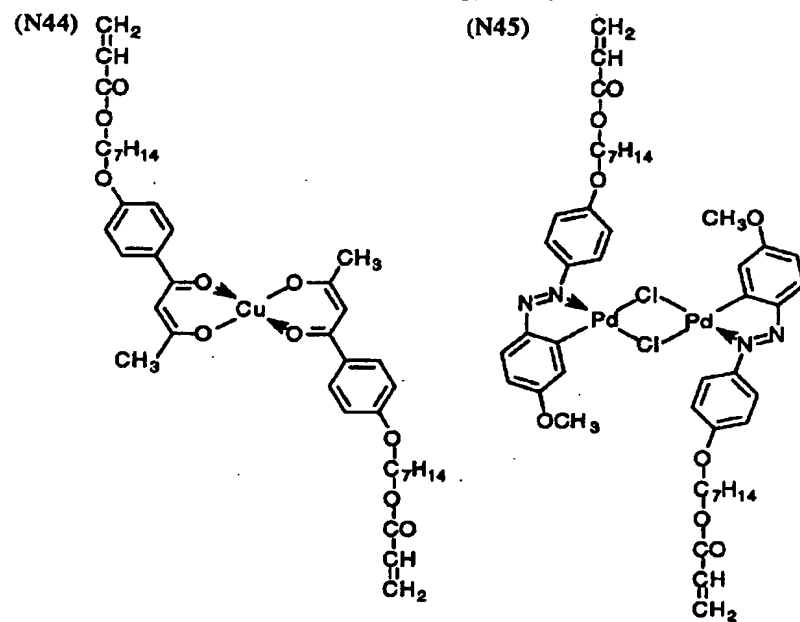
【化 1 2】

(11)



【0040】

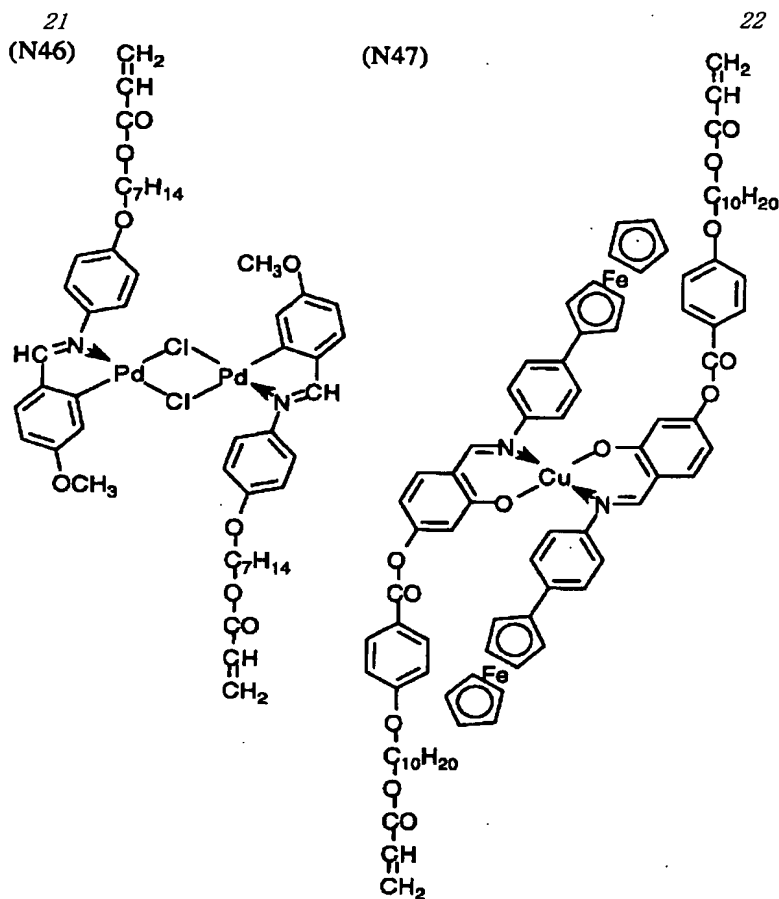
* 20 * 【化13】



【0041】

40 【化14】

(12)



【0042】二種類以上の棒状液晶性分子を併用してもよい。例えば、重合性棒状液晶性分子と非重合性棒状液晶性分子とを併用することができる。

【0043】次に光学異方性層の形成について説明する。光学異方性層は、セルロースアセテートフィルム上に設けられた配向膜の上に設けることが好ましい。配向膜は光学異方性層に用いられる液晶性化合物の配向を制御する働きをする。配向膜上に光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物を配置してネマチックハイブリッド配向させ、その配向状態を固定することで光学異方性層を形成することができる。光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物を用いてネマチックハイブリッド配向を得るためには、液晶性分子層の上下を異なる界面で挟むことが望ましい。上下を同じ界面で挟んだ場合には、液晶性化合物の上下界面における配向が同一となってしまう、ネマチックハイブリッド配向を得ることが困難となる。従って、液晶性化合物の両側の界面として、一方は液晶性化合物と配向膜の界面とし、他方を液晶性化合物と空気の界面とする。すなわち液晶性化合物を配向膜の上に設けて、液晶性化合物層の上界面を空気に接するようにする。

【0044】空気側の液晶性化合物の傾斜角は、一般に液晶性化合物あるいは液晶性化合物とともに使用する他の化合物を選択することにより調整することができる。更に、傾斜角の変化の程度も同様の選択により調整する

ことができる。液晶性化合物とともに使用する他の化合物の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマーおよびポリマーを挙げることができる。

【0045】液晶性化合物とともに使用する、可塑剤、界面活性剤、および重合性モノマーとしては、液晶性化合物と相溶性を有し、液晶性化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限りどのような化合物でも使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。これらの化合物は、液晶性化合物に対して一般に1～50質量%（好ましくは5～30質量%）の量にて使用される。

【0046】液晶性化合物とともに使用するポリマーとしては、液晶性化合物と相溶性を有し、液晶性化合物に傾斜角の変化を与えられる限りどのようなポリマーでも使用することができる。ポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース、およびセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。ポリマーは、液晶性化合物の配向を阻害しないように、液晶性化合物に対して一般に0.1～10質量%（好ましくは0.1～8質量%、特に好ましくは0.1～5質量%）の量にて使用される。

(13)

23

【0047】前述のように、光学異方性層の上面（空気側の面）と下面（配向膜側の面）における、正の一軸性の液晶性化合物のダイレクターとフィルム平面とのなす角度は異なる。配向膜側の角度は、配向膜の配向処理の方法や液晶性化合物の種類によって0度以上50度以下または60度以上90度以下のどちらかの角度範囲に調整できる。通常、配向膜と光学異方性層の界面近傍の液晶性化合物の、ダイレクターとフィルム平面とのなす角度を0度以上50度以下の角度範囲に調整する方が製造プロセス上望ましい。

【0048】本発明に用いられる光学異方性層は、配向膜上に、均一に液晶性化合物を塗布し、次いで均一に配向させる過程、配向構造を固定化する過程を経て得られる。通常、液晶性化合物の配向膜への塗布は、光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物を各種溶媒に溶解した溶液、または液晶性化合物を溶融した溶融状態の液晶性化合物を用いて行うことができる。製造プロセス上、液晶性化合物を溶媒に溶解した溶液を用いて塗布を行うことが好ましい。

【0049】塗布に用いる溶媒の例としては、液晶性化合物の種類（組成比など）によって一概には言えないが、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、フェノール、パラクロロフェノールなどのフェノール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1, 2-ジメトキシベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、tert-ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、トリエチルアミン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ブチロニトリル、二硫化炭素など、およびこれらの混合溶媒、例えばハロゲン化炭化水素類とフェノール類との混合溶媒などを挙げることができる。

【0050】上記の溶媒を用いて液晶性化合物を所望の濃度に調整した塗布液を、配向膜上に例えばスピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、プリント法、浸漬引き上げ法、カーテンコート法などによって塗布、そして乾燥する。

【0051】この塗布・乾燥工程は、先ず基板上に均一に液晶性化合物の層を形成させることが目的であり、液晶性化合物は、まだネマチックハイブリッド配向を形成していない。次の熱処理工程により、モノドメインなネ

24

マチックハイブリッド配向を完成させる。

【0052】熱処理によってネマチックハイブリッド配向を形成するにあたって、液晶性化合物の粘性は、界面効果による配向を助ける意味で低い方が良く、そして熱処理温度は高い方が望ましい。また液晶性化合物によっては、平均チルト角が熱処理温度により異なることがある。その場合には、目的に応じた平均チルト角を得るために熱処理温度を設定する必要がある。例えば、あるチルト角を有する配向を得るために比較的低い温度で熱処理を行う必要が生じた場合、低い温度では液晶性化合物の粘性が高く、配向に要する時間が長くなる。そのような場合には、一旦高温で熱処理し、モノドメインな配向を得た後に、段階的、もしくは徐々に熱処理の温度を目的とする温度まで下げる方法が有効となる。いずれにせよ、用いる液晶性化合物の特性に従い、ガラス転移点以上の温度で熱処理することが好ましい。熱処理温度は、通常50℃から300℃の範囲にあることが好ましく、100℃から260℃の範囲にあることがさらに好ましい。

【0053】また配向膜上において、正の一軸性を示す液晶性化合物が十分な配向をするために必要な熱処理時間は、用いる液晶性化合物の種類（例えば組成比など）、熱処理温度によって異なるため一概にはいえないが、通常10秒から120分の範囲が好ましく、特に30秒から60分の範囲が好ましい。熱処理時間が10秒より短いと、配向が不十分となる場合がある。熱処理時間が120分より長いと、生産性が低下する。

【0054】こうして光学的に正の一軸性を示す液晶性化合物の液晶状態において形成したネマチックハイブリッド配向構造は、液晶性化合物の液晶転移点以下の温度に冷却するか、特開平8-50206号公報に記載のように、熱、光、あるいはPH等で架橋（重合）することにより、配向の均一性を損なうことなく固定化することができる。低分子液晶の方が粘性が低く、生産効率の点からこの方法が好ましく用いられる。このようにして光学異方性層が形成される。

【0055】[配向膜]配向膜は、液晶性化合物の配向方向を規定する機能を有する。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェット法（LB膜）による有機化合物（例、ω-トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリン酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。

【0056】配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーである。疎水性基が結合している変性ポ

(14)

25

リビニルアルコールが特に好ましい。配向膜は、一種類のポリマーからなる層をラビング処理することにより形成することもできるが、架橋された二種類のポリマーからなる層をラビング処理することにより形成することがさらに好ましい。少なくとも一種類のポリマーとして、それ自体架橋可能なポリマーか、架橋剤により架橋されるポリマーのいずれかを用いることが好ましい。配向膜は、官能基を有するポリマーあるいはポリマーに官能基を導入したものを、光、熱、PH変化等によりポリマー間で反応させて形成するか、あるいは、反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてポリマー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、ポリマー間を架橋することにより形成することができる。

【0057】このような架橋は、上記ポリマーまたはポリマーと架橋剤の混合物を含む配向膜塗布液を、セルロースアセテートフィルム上に塗布したのち、加熱等を行なうことにより実施される。最終商品（光学補償フィルム）で耐久性が確保できれば良いので、配向膜をセルロースアセテートフィルム上に塗設した後から、光学補償フィルムを得るまでのいずれの段階で架橋させる処理を行なっても良い。配向膜上に形成される液晶性化合物からなる層（光学異方性層）の配向性を考えると、液晶性化合物を配向させたのちに、充分架橋を行なうことも好ましい。配向膜の架橋は、セルロースアセテートフィルム上に配向膜塗布液を塗布し、加熱乾燥することで行われることが一般的である。この塗布液の加熱温度を低く設定して、光学異方性層を形成する際の加熱処理の段階で配向膜の充分な架橋を行うことが好ましい。

【0058】配向膜に用いるポリマーとしては、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。勿論両方可能なポリマーもある。ポリマーの例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸／メタクリル酸共重合体、スチレン／マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、スチレン／ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル／塩化ビニル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリカーボネート等のポリマー、およびシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーが挙げられる。ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールを用いることが好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールを用いることがさらに好ましい。また、重合度の異

26

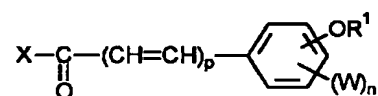
なるポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを二種類併用することが最も好ましい。

【0059】ポリビニルアルコールの例としては、鹸化度が70乃至100%の範囲にあるポリビニルアルコールが挙げられる。一般に鹸化度は80乃至100%の範囲にあり、85乃至95%の範囲にあることがさらに好ましい。また、ポリビニルアルコールの重合度は、100乃至3000の範囲にあることが好ましい。変性ポリビニルアルコールの例としては、共重合変性、連鎖移動による変性、またはブロック重合による変性をしたポリビニルアルコールなどを挙げることができる。共重合変性する場合の変性基の例としては、 COONa 、 $\text{Si}(\text{OX})_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}$ 、 SO_3 、 Na 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ などが挙げられる。連鎖移動による変性をする場合の変性基の例としては、 COONa 、 SH 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ などが挙げられる。また、ブロック重合による変性をする場合の変性基の例としては、 COOH 、 CONH_2 、 COOR 、 C_6H_5 などが挙げられる。これらの中でも、鹸化度が80乃至100%の範囲にある未変性もしくは変性ポリビニルアルコールが好ましい。また、鹸化度が85乃至95%の範囲にある未変性ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましい。

【0060】変性ポリビニルアルコールとしては、特に、下記一般式で表わされる化合物によるポリビニルアルコールの変性物を用いることが好ましい。この変性ポリビニルアルコールを、以下、特定の変性ポリビニルアルコールと記載する。

【0061】

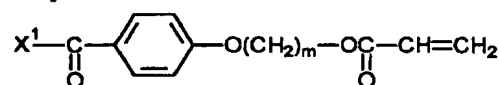
【化15】



【0062】式中、 R^1 は、アルキル基、アクリロイルアルキル基、メタクリロイルアルキル基、またはエポキシアルキル基を表わし； W は、ハロゲン原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表わし； X は、活性エステル、酸無水物、または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし； p は、0または1を表わし；そして n は、0乃至4の整数を表わす。上記の特定の変性ポリビニルアルコールは、さらに下記一般式で表わされる化合物によるポリビニルアルコールの変性物であることが好ましい。

【0063】

【化16】



【0064】式中、 X^1 は、活性エステル、酸無水物、または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を

(15)

27

表わし、そしてmは2乃至24の整数を表わす。

【0065】これらの一般式により表される化合物と反応させるために用いるポリビニルアルコールとしては、前述の、未変性のポリビニルアルコール、および、共重合変性したもの、即ち連鎖移動により変性したもの、ブロック重合による変性をしたものなどのポリビニルアルコールの変性物を挙げることができる。特定の変性ポリビニルアルコールの好ましい例は、特開平9-152509号明細書に詳しく記載されている。これらポリマーの合成方法、可視吸収スペクトル測定、および変性基導入率の決定方法等は、特開平8-338913号公報に詳しく記載がある。

【0066】これらのポリマーと共に用いられる架橋剤の例としては、アルデヒド類、N-メチロール化合物、ジオキサン誘導体、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、イソオキサゾール類、およびジアルデヒド澱粉などを挙げることができる。アルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、グリオキサール、およびグルタルアルデヒドが挙げられる。N-メチロール化合物の例としては、ジメチロール尿素およびメチロールジメチルヒダントインが挙げられる。ジオキサン誘導体の例としては、2,3-ジヒドロキシジオキサンが挙げられる。カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物の例としては、カルベニウム、2-ナフタレンスルホナート、1,1-ビスピロリジノ-1-クロロピリジニウム、および1-モルホリノカルボニル-3-(スルホナトアミノメチル)が挙げられる。活性ビニル化合物の例としては、1,3,5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホン)メタン、およびN,N'-メチレンビス[β-(ビニルスルホン)プロピオンアミド]が挙げられる。そして、活性ハロゲン化合物の例としては、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンが挙げられる。これらは、単独または組合せて用いることができる。これらは上記水溶性ポリマー、特にポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール(上記特定の変性物も含む)と併用する場合に好ましい。生産性を考慮した場合、反応活性の高いアルデヒド類、とりわけグルタルアルデヒドの使用が好ましい。

【0067】ポリマーに対する架橋剤の添加量に特に限定はない。耐湿性は、架橋剤を多く添加した方が良好傾向にある。しかし、架橋剤をポリマーに対して50質量%以上添加した場合には、配向膜としての配向能が低下する。従って、ポリマーに対する架橋剤の添加量は、0.1乃至20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5乃至15質量%の範囲にあることがさらに好ましい。配向膜は、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいるが、その架橋剤の量は、配向膜中に1.0質量%以下であることが好まし

28

く、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。配向膜中に1.0質量%を超える量で未反応の架橋剤が含まれていると、十分な耐久性が得られない。即ち、液晶表示装置に使用した場合、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、レチキュレーションが発生することがある。

【0068】配向膜は、上記ポリマーを含む溶液、あるいは上記ポリマーと架橋剤を含む溶液を、セルロースアセテートフィルム上に塗布した後、加熱乾燥し(架橋させ)、ラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、溶液をセルロースアセテートフィルム上に塗布した後、任意の時期に行なっても良い。ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合、その塗布液を調整するための溶媒は、消泡作用のあるメタノール等の有機溶媒とするか、あるいは有機溶媒と水の混合溶媒とすることが好ましい。有機溶媒としてメタノールを用いる場合、その比率は質量比で水:メタノールが、0:100~99:1が一般的であり、0:100~91:9であることがさらに好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、更には光学異方性層の表面の欠陥が著しく減少する。塗布方法としては、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法及びE型塗布法を挙げることができる。この中でも、特にE型塗布法が好ましい。

【0069】配向膜の膜厚は、0.1乃至10μmの範囲にあることが好ましい。加熱乾燥は、加熱温度が20乃至110℃の範囲で行なうことができる。十分な架橋を形成させるためには、加熱温度は60乃至100℃の範囲にあることが好ましく、80乃至100℃の範囲にあることが好ましい。乾燥は、1分~36時間の範囲で行うことができ、5乃至30分間の範囲で行うことが好ましい。溶液のpHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを使用する場合、pHは4.5乃至5.5の範囲にあることが好ましく、特にpH5であることが好ましい。

【0070】配向膜は、セルロースアセテートフィルム上または下塗り層上に設けられる。配向膜は、前記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。配向膜は、その上に設けられる液晶性化合物の配向方向を規定するように機能する。

(16)

29

【0071】[セルロースアセテートフィルムのレターデーション]

Re レターデーション値およびRthレターデーション値は、それぞれ、下記式 (I) および (II) で定義される。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式 (I) および (II) において、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向 (屈折率が最大となる方向) の屈折率である。式 (I) および (II) において、 n_y は、フィルム面内の進相軸方向 (屈折率が最小となる方向) の屈折率である。式 (II) において、 n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率である。式 (I) および (II) において、 d は、単位を nm とするフィルムの厚さである。

【0072】液晶表示装置の視野角特性を改善するために、光学補償フィルムに用いられるセルロースアセテートフィルムのレターデーション値 (Re および Rth) を調節する。本発明では、セルロースアセテートフィルムの Re レターデーション値を 0 乃至 20 nm の範囲に、そして Rth レターデーション値を 30 乃至 70 nm の範囲に調節する。Rth レターデーション値は、35 乃至 60 nm の範囲に調節することが好ましく、40 乃至 50 nm の範囲に調節することがさらに好ましい。セルロースアセテートフィルムの複屈折率 ($\Delta n : n_x - n_y$) は、0.00 乃至 0.002 であることが好ましい。また、セルロースアセテートフィルムの厚み方向の複屈折率 $\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \}$ は、0.001 乃至 0.04 であることが好ましい。

【0073】[セルロースアセテートフィルムの厚み] 液晶表示装置の表示画面における光漏れを防止するために、光学補償フィルムに用いられるセルロースアセテートフィルムの厚みを調節する。さらにくわえて下記の調節を行うことが好ましい。セルロースアセテートフィルムの厚みは、10 乃至 70 μm の範囲とすることが好ましく、20 乃至 60 μm の範囲とすることがさらに好ましく、30 乃至 50 μm の範囲とすることが最も好ましい。フィルム (セルロースアセテートフィルム) の光弾性係数は、 $1.0 \times 10^{-6} cm^2 / Kg$ 以下とすることが好ましい。フィルムの弾性率は、3000 MPa 以下であることが好ましく、2500 MPa 以下であることがさらに好ましい。仮想歪みを小さくするには、フィルムを二軸延伸することによりポリマー分子の面配向を高めるか、もしくはフィルムの吸湿膨張係数を $30 \times 10^{-5} / \% RH$ 以下とすることが好ましい。吸湿膨張係数は、 $15 \times 10^{-5} / \%$ 以下とすることがさらに好ましく、 $10 \times 10^{-5} / \%$ 以下とすることが最も好ましい。吸湿膨張係数は一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量で示す。さらに本発明のセルロースアセテートフィルムの熱伝導率は、 $1 W / (m \cdot K)$ 以上であることが好ましい。以上の調節を行った光

30

学補償フィルムを (特に大型の) 液晶表示装置に用いることにより、表示画面に生じる額縁状の光漏れを抑えることができる。

【0074】[セルロースアセテート] 本発明では、平均酢化度が 59.0 乃至 61.5% の範囲にあるセルロースアセテートを用いてセルロースアセテートフィルムを作製する。平均酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。平均酢化度は、ASTM: D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法) におけるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロースエステルの粘度平均重合度 (DP) は、250 以上であることが好ましく、290 以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースエステルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる Mw / Mn (Mw は重量平均分子量、 Mn は数平均分子量) の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な Mw / Mn の値としては、1.0 乃至 1.7 であることが好ましく、1.3 乃至 1.65 であることがさらに好ましく、1.4 乃至 1.6 であることが最も好ましい。

【0075】[レターデーション上昇剤] セルロースアセテートフィルムのレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用する。芳香族化合物は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、0.01 乃至 20 質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、0.05 乃至 15 質量部の範囲で使用するが好ましく、0.1 乃至 10 質量部の範囲で使用するがさらに好ましい。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0076】芳香族炭化水素環は、6 員環 (すなわち、ベンゼン環) であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5 員環、6 員環または 7 員環であることが好ましく、5 員環または 6 員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および 1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族

(17)

31

化合物は、少なくとも一つの1, 3, 5-トリアジン環を有することが特に好ましい。

【0077】芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a)～(c)のいずれでもよい。

【0078】(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0079】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c 1 : $-CO-O-$
 c 2 : $-CO-NH-$
 c 3 : $-アルキレン-O-$
 c 4 : $-NH-CO-NH-$
 c 5 : $-NH-CO-O-$
 c 6 : $-O-CO-O-$
 c 7 : $-O-アルキレン-O-$
 c 8 : $-CO-アルケニレン-$
 c 9 : $-CO-アルケニレン-NH-$
 c 10 : $-CO-アルケニレン-O-$
 c 11 : $-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-$

32

-アルキレン-

c 12 : $-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-$

c 13 : $-O-CO-アルキレン-CO-O-$

c 14 : $-NH-CO-アルケニレン-$

c 15 : $-O-CO-アルケニレン-$

【0080】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0081】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0082】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基(例、アルコキシ基)を有していてもよい。アルコキシ基の(置換アルコキシ基を含む)例には、メトキシ、エトキシ、プロトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の

(18)

33

例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0083】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタン
10 スルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミ
20 ノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウ
30 レイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。レターデーション上昇剤の具体例としては、特開2000-111914、同2000-275434号、国際特許出願WO00/65384号明細書に記載の化合物があげられる。

【0084】[セルロースアセテートフィルムの製造]セルロースアセテートフィルムは、セルロースアセテートを含む溶液を用いて製膜することが好ましい。このような製膜方法のうち、ソルベントキャスト法によりセル
40 ロースアセテートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、-O-、-CO-および-COO-）
50

34

のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0085】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネ
10 トールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテ
20 ート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30
30 0乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0086】一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セル
40 ロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至
50

(19)

35

至110℃である。

【0087】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0088】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0089】次に、混合物を-100乃至-10℃（好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0090】さらに、これを0乃至200℃（好ましくは0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、

36

最も好ましくは0乃至50℃）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0091】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（平均酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保つ必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの平均酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0092】調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取

(20)

37

り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0093】調整したセルロースアセテート溶液（ドープ）を用いて二層以上の流延を行う共流延法によりフィルム化することもできる。この場合、溶剤キャスト法によりセルロースアセテートフィルムを作製することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10乃至40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

【0094】二層以上の複数のセルロースアセテート液を流延する場合、複数のセルロースアセテート溶液を流延することが可能で、支持体の進行方向に間隔をおいて設けられた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよい。例えば、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、および、特開平11-198285号の各明細書に記載の方法を用いることができる。また、二つの流延口からセルロースアセテート溶液を同時に積層して流延することによってもフィルム化することもできる。例えば、特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、および、特開平6-134933号の各明細書に記載の方法を用いることができる。また、特開昭56-162617号明細書に記載の高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押し出すセルロースアセテートフィルムの流延方法を用いることもできる。

【0095】また、二つの流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成形したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行うことにより、フィルムを作製することもできる。例えば、特公昭44-20235号明細書に記載の方法を挙げることができる。流延するセルロースアセテート溶液は同一の溶液を用いてもよいし、異なるセルロースアセテート溶液を用いてもよい。複数のセルロースアセテート層に機能をもたせるためには、その機能に応じたセルロースアセテート溶液を、それぞれの流延口から押し出せばよい。さらに本発明のセルロースアセテート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など）と同時に流延することもできる。

38

【0096】従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアセテート溶液を押し出すことが必要であり、その場合セルロースアセテート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良となったりして問題となることが多かった。複数のセルロースアセテート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押し出すことができ、平面性も良好し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアセテート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

【0097】セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP）が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

【0098】セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好まし

(21)

39

い劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、トリベンジルアミン（TBA）を挙げることができる。

【0099】[高熱伝導性粒子]セルロースアセテートフィルムの熱伝導性を向上させるために様々な高熱伝導性粒子を使用することができる。高熱伝導性粒子としては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化マグネシウム、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭素、ダイヤモンド、金属等を挙げることができる。フィルムの透明性を損なわないために、透明な粒子を使用することが望ましい。高熱伝導性粒子のセルロースアセテートフィルムへの配合量は、セルロースアセテート100質量部に対して5～100質量の範囲で充填するのがよい。配合量が5質量部未満であると熱伝導の向上が乏しく、また50質量部を超える充填は、生産性の面で困難かつセルロースアセテートフィルムが脆いものになってしまう。高熱伝導性粒子の平均粒径は0.05～80μm、好ましくは0.1～10μmが好ましい。球状の粒子を用いても良いし、針状の粒子を用いても良い。

【0100】[二軸延伸]セルロースアセテートフィルムは、仮想歪みを低減させるために、延伸処理されることが好ましい。延伸することにより、延伸方向の仮想歪みが低減できるので、面内すべての方向で歪みを低減するために二軸延伸することがさらに好ましい。二軸延伸には、同時二軸延伸法と逐次二軸延伸法があるが、連続製造の観点から逐次二軸延伸方法が好ましく、ドープを流延した後、バンドもしくはドラムより剥ぎ取り、幅方向に延伸した後、長手方向に延伸される。この延伸を行う順序は逆でも良い。幅方向に延伸する方法は、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、および同11-48271号の各明細書に記載されている。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施することが好ましい。フィルムは、製造時の乾燥処理中で延伸することができる。フィルムに溶媒が残存する状態で延伸することが好ましい。長手方向の延伸の場合、例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。幅方向の延伸の場合、フィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて延伸すること（好ましくはロング延伸機を用いる一軸延伸）もできる。フィルムの延伸倍率（元の長さに対する延伸による増加分の比率）は、5～50%が好ましく、さらに好ましくは10乃至40%、最も好ましくは15乃至35%である。

【0101】これら流延から後乾燥までの工程は、空気

40

雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われてもよい。セルロースアセテートフィルムの製造に用いる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法などの巻き取り方法で巻き取ることができる。

【0102】[吸湿膨張係数]吸湿膨張係数は、一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量を示す。吸湿膨張係数の測定方法について以下に示す。作製したポリマーフィルム（位相差板）から幅5mm、長さ20mmの試料を切り出し、片方の端を固定して25℃、20%RH（R₀）の雰囲気下にぶら下げた。他方の端に0.5gの重りをぶら下げて、10分間放置し長さ（L₀）を測定した。次に、温度は25℃のまま、湿度を80%RH（R₁）にして、長さ（L₁）を測定した。吸湿膨張係数は下式により算出した。測定は同一試料につき10サンプル行い、平均値を採用した。

$$\text{吸湿膨張係数} [\%/RH] = \{ (L_1 - L_0) / L_0 \} / (R_1 - R_0)$$

【0103】上記吸湿による寸度変化は、ポリマーフィルム中の自由体積を小さくすればよい。自由体積を大きく左右するのは、製膜時の残留溶剂量であり、少ない方が寸度変化は少ない。残留溶剤を減らすための一般的な手法は、高温かつ長時間で乾燥することであるが、あまり長時間であると、当然のことながら生産性が落ちる。従ってセルロースアセテートフィルムに対する残留溶剤の量は、0.01乃至1質量%の範囲にあることが好ましく、0.02乃至0.07質量%の範囲にあることがさらに好ましく、0.03乃至0.05質量%の範囲にあることが最も好ましい。上記残留溶剤量を制御することにより、光学補償能を有する偏光板を安価に高い生産性で製造することができる。

【0104】また、上記吸湿による寸度変化を小さくする別な方法として、疎水基を有する化合物を添加することが好ましい。疎水基を有する素材としては、分子中にアルキル基やフェニル基のような疎水基を有する素材であれば特に制限はないが、セルロースアセテートフィルムに添加する可塑剤や劣化防止剤の中で該当する素材が特に好ましく用いられる。これら好ましい素材の例としては、トリフェニルフォスフェート（TPP）、トリベンジルアミン（TBA）などを挙げることができる。これらの疎水基を有する化合物の添加量は、調整する溶液（ドープ）に対して0.01乃至10質量%の範囲にあることが好ましく、0.1乃至5質量%の範囲にあることがさらに好ましく、1乃至3質量%の範囲にあることが最も好ましい。

【0105】[セルロースアセテートフィルムの表面処理]セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処

(22)

41

理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号明細書に記載のように、下塗り層を設けることも好ましい。フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度を T_g （ガラス転移温度）以下、具体的には 150°C 以下とすることが好ましい。偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対する鹸化処理を実施することが特に好ましい。表面処理後のフィルムの表面エネルギーは、 55 mN/m 以上であることが好ましく、 60 mN/m 以上 75 mN/m 以下であることがさらに好ましい。

【0106】以下、アルカリ鹸化処理を例に、具体的に説明する。アルカリ鹸化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。水酸化イオンの規定濃度は、 0.1 乃至 3.0 N であることが好ましく、 0.5 乃至 2.0 N であることがさらに好ましい。アルカリ溶液の温度は、室温乃至 90°C の範囲にあることが好ましく、 40°C 乃至 70°C の範囲にあることがさらに好ましい。固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社、1989.12.10発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明で用いるセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

【0107】〔偏光板〕偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一方の保護膜として、上記の光学補償フィルムを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。光学補償シートに用いるセルロースアセテートフィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸とは、実質的に平行になるように配置することが好ましい。

【0108】また、偏光板の生産性には透明保護膜の透湿性が重要であることがわかった。偏光膜と透明保護膜は水系接着剤で貼り合わせられており、この接着剤の溶剤は透明保護膜中を拡散することで乾燥される。そして透明保護膜の透湿性が高ければ、高いほど乾燥は早くなり、生産性は向上するが、高くなりすぎると、液晶表示

42

装置の使用環境における水分が偏光膜中に侵入することで偏光能が低下する。光学補償フィルムの透湿性は、セルロースアセテートフィルム（および重合性液晶化合物）の厚み、自由体積、親疎水性などにより決定される。従って偏光板の透明保護膜として光学補償フィルムを用いる場合、その透湿性は 100 乃至 $1000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs})$ であることが好ましく、 300 乃至 $700\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs})$ であることがさらに好ましい。光学補償フィルムの厚みは、製膜の際のリップ流量およびラインスピード、あるいはフィルムの延伸や圧縮により調節することができる。光学補償フィルムの自由体積は、製膜の際の乾燥温度と時間により調整することができる。光学補償フィルムの親疎水性は、添加剤により調整することができる。自由体積中に親水性添加剤を添加することで透湿性は高くなり、逆に疎水性添加剤を添加することで透湿性を低くすることができる。透湿性を調節することにより、光学補償能を有する偏光板を安価に高い生産性で製造することができる。

【0109】〔液晶表示装置〕本発明の光学補償フィルム、または光学補償フィルムを用いた偏光板は、液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に有利に用いられる。透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。本発明の光学補償フィルムは、液晶セルと一方の偏光板との間に、一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。本発明の偏光板は、二枚の偏光板のうちの一方の代わりに配置するか、あるいは双方の偏光板の代わりに配置すればよい。この場合、本発明の偏光板の光学補償フィルムが液晶セル側となるように配置する。

【0110】液晶セルとしては、TNモード、VAモード、またはOCBモードの液晶セルであることが好ましい。TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに 60 乃至 120° にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

【0111】VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモードの）液晶セル（SID97, Digest of tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845記載）、（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASMモード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58~59 (1998) 記載）および（4）

(23)

43

SURVIVALモードの液晶セル（LCDインターナショナル98で発表）が含まれる。

【0112】OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルである。ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶セルを用いた液晶モードは、OCB（Optically Compensatory Bend）液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置は、米国特許4583825号、同5410 10 422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子*

44

*が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0113】

【実施例】【実施例1】

<セルロースアセテートフィルムの作製>下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0114】

セルロースアセテート溶液組成

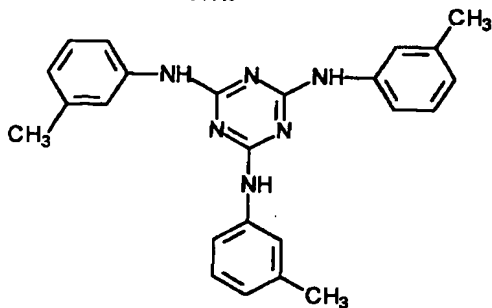
平均酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	7.8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	3.9質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	300質量部
メタノール（第2溶媒）	54質量部
1-ブタノール（第3溶媒）	11質量部

【0115】別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液479質量部にレターデーション上昇剤溶液21質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.0質量部であった。

【0116】

【化17】

レターデーション上昇剤



【0117】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となつてか

ら、1分乾燥し、剥ぎ取った後、140℃の乾燥風で乾燥して、残留溶剂量が0.3質量%のセルロースアセテートフィルム（厚さ：40μm）を製造した。作製したセルロースアセテートフィルム（CAF-01）について、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。結果は第1表に示す。

30 【0118】<液晶性化合物の作製>4-n-ヘプチル安息香酸10mmol、テレフタル酸95mmol、メチルヒドロキノンジアセテート50mmol、3-メチルカテコールジアセテート50mmol、および酢酸ナトリウム100mgを用いて窒素雰囲気下、270℃で12時間重合を行った。次に得られた反応生成物をテトラクロロエタンに溶解したのち、メタノールで再沈澱を行って精製し、下式の液晶性ポリエステル（EPEO 1）22.0gを得た。この液晶性ポリエステルの対数粘度は0.15、液晶相としてネマチック相をもち、等
40 方相-液晶相転移温度は240℃、ガラス転移点は75℃であった。

【0119】

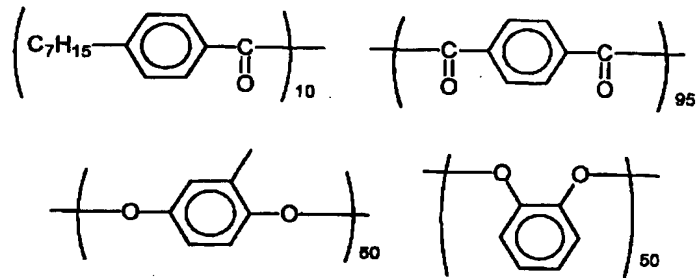
【化18】

(24)

45

46

EPE01



(式中の数字は各構成単位のマール組成比を示す)

【0120】<光学補償フィルムの作製>セルロースアセテートフィルム(CAF-01)を2.0Nの水酸化カリウム溶液(25℃)に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、そして乾燥した。このセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを接触角法により求めたところ、63mN/mであった。このセルロースアセテートフィルム上に、下記の組成の配向膜塗布液を#*

*16のワイヤーバーコーターで28ml/m²塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルムの長手方向と平行な方向に、形成した膜にラビング処理を実施して配向膜を形成した。

【0121】

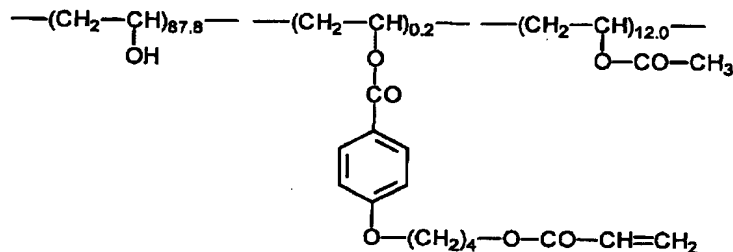
配向膜塗布液組成

下記の変性ポリビニルアルコール	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	0.5質量部

【0122】

※※【化19】

変性ポリビニルアルコール



【0123】液晶性ポリエステル(EPE01)の8質量%テトラクロロエタン溶液を調製した。次いで、得られた溶液を、配向膜の上にスピンコート法により塗布した。次いで溶媒を除去した後、190℃で20分間熱処理した。熱処理後、空冷し、液晶性ポリエステルの配向状態を固定して光学異方性層を形成した。光学異方性層の厚みは1.55μmであった。

【0124】このようにして、セルロースアセテートフィルム上に配向膜を介して光学異方性層が設けられた光学補償フィルム(KH-01)を作製した。エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmであらゆる方向からレターデーションを測★

★定し、0となる方向が存在しないことを確認した。以上により、液晶性ポリエステル(EPE01)がネマチックハイブリッド配向構造を形成していることが確認できた。さらに、光学異方性層のReレターデーション値は43nmであった。また、液晶性ポリエステル(EPE01)とセルロースアセテートフィルム(CAF-01)面との間の角度(傾斜角)は平均で42°であった。

【0125】[実施例2]下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

【0126】

(25)

47

セルロースアセテート溶液組成

48

平均酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	300質量部
メタノール(第2溶媒)	54質量部
1-ブタノール(第3溶媒)	11質量部

【0127】別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液486質量部にレターデーション上昇剤溶液14質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、2.0質量部であった。

【0128】得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となつてから、1分乾燥し、剥ぎ取った、残留揮発分が15%の状態

10*風下で、縦方向(搬送方向)に10%の一軸延伸を行った後、140℃の乾燥風で10分間乾燥し、残留溶剂量が0.3質量%のセルロースアセテートフィルム(厚さ:40μm)を製造した。作製したセルロースアセテートフィルム(CAF-02)について、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長550nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。結果は第1表に示す。<光学補償フィルムの作製>実施例1と同様にして、セルロースアセテートフィルム上に配向膜と光学異方性層を設けて光学補償フィルム(KH-02)を作製した。

【0129】

【表1】

第1表

	フィルム	レターデーション上昇剤	Re	Rth
実施例1	CAF-01	3.0質量部	7nm	40nm
実施例2	CAF-02	2.0質量部	2nm	45nm

【0130】[実施例3] 延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例1で作成した光学補償フィルム(KH-01)をセルロースアセテートフィルム(CAF-01)が偏光膜側となるように偏光膜の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム(フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製)にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と光学補償フィルム(KH-01)の遅相軸とは直交するように配置した。このようにして偏光板を作製した。

【0131】[実施例4] 延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例2で作成した光学補償フィルム(KH-02)をセルロースアセテートフィルム(CAF-02)が偏光膜側となるように片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム(フジタックTD80UF、富士写真フィルム(株)製)にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。偏光

30 膜の透過軸と光学補償フィルム(KH-02)の遅相軸とは直交するように配置した。このようにして偏光板を作製した。

【0132】[実施例5] TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例3で作製した偏光板を、光学補償フィルム(KH-01)が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、直交となるように配置した。作製した液晶表示装置について、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

【0133】[実施例6] TN型液晶セルを使用した液晶表示装置(6E-A3、シャープ(株)製)に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例4で作製した偏光板を、光学補償フィルム(KH-02)が液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、

50

(26)

49

直交となるように配置した。作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

【0134】〔比較例1〕TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）について、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を第2表に示す。

【0135】＜バックライト点灯時の光漏れの評価＞液晶表示装置の光漏れについては以下のようにして評価を行った。温度25℃、相対湿度60%の環境条件において、液晶表示装置のバックライトを5時間連続点灯した後、全面黒表示状態を暗室にて目視で観察して光漏れを評価する。評価の基準は以下の通りである。

◎：光漏れなし。

○：若干の光漏れあり。

×：額縁状に光漏れあり。

【0136】本発明の偏光板について、以下のように大*

第2表

液晶 表示装置	視野角 (コントラスト比 ≥ 10 階調反転のない範囲)			バックライト 点灯時の光漏れ
	上	下	左右	
実施例5	45°	60°	140°	○
実施例6	45°	65°	145°	◎
比較例1	15°	25°	37°	×

(註) 黒側の階調反転：L1とL2との間の反転

【0138】〔実施例7〕下記の組成のセルロースアセテート溶液を作製し、内層用ドープおよび表面層用ドープ※ブをそれぞれ調整した。

【0139】

組成物	内層用ドープ	表面層用ドープ
酢化度60.0%のセルロースアセテート	100質量部	100質量部
トリフェニルホスフェート	7.8質量部	7.8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート	3.9質量部	3.9質量部
実施例1で用いたレターデーション上昇剤	1.5質量部	1.5質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	450質量部	481質量部
メタノール（第2溶媒）	39質量部	42質量部

【0140】次に得られたドープを50℃にて、表面層用ドープを絶対濾過精度0.0025mmの濾紙（FH025、ポール社製）を用いて濾過した。同様にして、内層用ドープも絶対濾過精度0.01mmの濾紙（#63、東洋濾紙（株）製）を用いて濾過した。

【0141】これらのドープを三層共流延ダイを用いた共流延法により、内層用ドープが内側に、表面層用ドープがその両外側になるよう設定して、金属支持体上に同

50

*型液晶表示装置に実装して光漏れの評価を行った。TN型液晶セルを使用した20インチの液晶表示装置（LC-20V1、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例5で用いた（実施例3で作製した）偏光板を、光学補償フィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、直交となるように配置した。光漏れの評価結果は、第2表の実施例5で作製した液晶表示装置の視野角測定結果の横に示す。実施例6で用いた（実施例4で作製した）偏光板を用いる以外は同様にして20インチの液晶表示装置に偏光板を実装した。光漏れの評価結果は、第2表の実施例6で作製した液晶表示装置の視野角測定結果の横に示す。比較例1の液晶表示装置についても、同様に光り漏れの評価を行った。結果を第2表に示す。

【0137】

【表2】

時に吐出させて重層流延した。このとき、（乾燥後の）内層の膜厚が45μm、表面層が各5μmになるように設定して流延した。次いで流延膜を70℃で3分、120℃で5分乾燥した後、支持体からフィルムを剥ぎ取り、テンター延伸機を用いて、25%の延伸倍率で横（機械方向に垂直な方向）延伸した後、130℃でロール間で20%の延伸倍率で縦（機械方向）一軸延伸し、さらに30分間で段階的に乾燥して溶媒を蒸発させてセ

52

*【0142】（光学異方性層の作製）得られたセルロースアセテートフィルムの片側にゼラチン下塗り層を設けた。ゼラチン下塗り層の上に、下記の組成の配向膜塗布液を塗布、乾燥して、厚さ0.5 μ mの配向膜を形成した。

【0143】

下記の変性ポリビニルアルコール
 グルタルアルデヒド
 水

2 質量部
0. 1 質量部
9 8 質量部

※ ※【化20】

$$\begin{array}{c} \text{---(CH}_2\text{---}\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{---)}_{0.8}\text{---} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O---(CH}_2\text{)}_4\text{---O---CO---CH=CH}_2 \end{array} \quad \text{---(CH}_2\text{---}\overset{\underset{\text{OH}}{|}}{\text{CH}}\text{---)}_{87.2}\text{---} \quad \text{---(CH}_2\text{---}\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{---)}_{12.0}\text{---}$$

 $\qquad\qquad\qquad \text{COCH}_3$

★光学補償フィルムを作製した。

【0146】

下記の棒状液晶性分子
塩化メチレン

30 質量部
70 質量部

☆☆【化21】

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{14}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{16}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$$

◆ロースアセテートフィルム表面とのなす角度は 50° であった。

40 【0149】〔実施例8〕下記組成のセルロースアセテ
ート溶液を作製し、ドープを調整した。

【 0 1 5 0 】

酢化度 5.9. 5%のセルロースアセテート
トリフェニルホスフェート
ビフェニルジフェニルホスフェート
実施例7で用いたレターデーション上昇剤
酢酸メチル

1 0 0 質量部
7. 8 質量部
3. 9 質量部
2. 0 質量部
3 0 6 質量部

(28)

53
シクロヘキサノン
メタノール
エタノール
シリカ (直径20nm)

54
122質量部
30.5質量部
30.5質量部
1.0質量部

【0151】調整したドープを金属支持体上に流延した。70℃で3分、120℃で5分乾燥した後、支持体からフィルムを剥ぎ取り、130℃で50分乾燥して溶剤を蒸発させてセルロースアセテートフィルム（厚さ：50μm）を作製した。残留溶媒量は、製膜したフィルムに対して0.8質量%であった。得られたフィルムについて、エリプソメーター（M150、日本分光（株）製）を用いて、波長633nmにおけるレターデーションを測定したところ、厚み方向のレターデーション（R_{th}）は50nm、面内レターデーション（R_e）は10nmであった。

【0152】（光学異方性層の作製）得られたセルロースアセテートフィルムの片側にゼラチン下塗り層を設けた。ゼラチン下塗り層の上に、実施例7で用いた配向膜塗布液を塗布、乾燥して、厚さ0.5μmの配向膜を形成した。そして、得られた配向膜の表面をラビング処理した。配向膜の上に、実施例7で用いた光学異方性層塗布液を塗布し、厚さ1.5μmの光学異方性層を形成した。このようにして光学補償フィルムを作製した。得られた光学補償フィルムについて、エリプソメーター（M150、日本分光（株）製）を用いて、波長633nmにおけるレターデーションを測定したところ、厚み方向のレターデーション（R_{th}）は100nmであった。また、屈折率が最小となる方向とセルロースアセテートフィルム表面とのなす角度は50°であった。

【0153】〔実施例9〕延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例7で作成した光学補償フィルムを、そのセルロースアセテートフ

ィルムが偏光膜側となるように偏光膜の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。偏光膜の透過軸と光学補償フィルムの遅相軸とは直交するように配置した。このようにして偏光板を作製した。

【0154】〔実施例10〕実施例8で作成した光学補償フィルムを用いる以外は、実施例9と同様にして偏光板を作製した。

【0155】〔実施例11〕TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに実施例9で作製した偏光板を、光学補償フィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、直交となるように配置した。作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定し、光漏れの評価を行ったところ、実施例6と同様の結果であった。

【0156】〔実施例12〕実施例10で作製した偏光板を用いる以外は、実施例11と同様にして液晶表示装置を作製した。作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定し、光漏れの評価を行ったところ、実施例5と同様の結果であった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 L 1/12

C 0 8 L 1/12

G 0 2 F 1/1335

5 1 0

G 0 2 F 1/1335

5 1 0

1/13363

1/13363

(29)

F ターム(参考) 2H049 BA04 BA06 BA27 BA42 BA46
BB03 BB33 BB43 BB49 BB51
BC02 BC03 BC09 BC10 BC14
BC22
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z
FA41Z FB02 HA07 HA09
HA10 KA01 KA02 LA16
4F006 AA02 AB65 DA04
4F100 AH01A AH03A AJ06A AS00B
BA02 BA25 EH46 EJ38 GB41
JB20A JN10 JN30B YY00A
4J002 AB021 EU186 GP00